

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
29. Januar 2004 (29.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/009566 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07D 301/12,  
B01D 3/14(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck, Bösl,  
Hörschler, Wichmann, Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,  
68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007986

(22) Internationales Anmeldedatum:  
22. Juli 2003 (22.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 33 388.2 23. Juli 2002 (23.07.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BASSLER, Peter  
[DE/DE]; Maria-Mandel-Strasse 18, 68519 Viernheim  
(DE). GÖBBEL, Hans-Georg [DE/DE]; Im Mosenborn  
33, 67169 Kallstadt (DE). TELES, Joaquim, Hen-  
rique [PT/DE]; Reiherstr. 29a, 67166 Otterstadt (DE).  
RUDOLF, Peter [DE/DE]; Rautenthalermühle 12, 68526  
Ladenburg (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.(54) Title: METHOD FOR THE CONTINUOUS PURIFICATION BY DISTILLATION OF THE SOLVENT METHANOL, USED  
IN THE SYNTHESIS OF PROPYLENE OXIDE(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN REINDESTILLATION DES BEI DER PROPYLENOXIDSYN-  
THESE VERWENDETEN LÖSUNGSMITTELS METHANOL(57) Abstract: The invention relates to a method for the continuous purification by distillation of methanol, used as a solvent in  
the synthesis of propylene oxide by the reaction of a hydroperoxide with propylene and the simultaneous isolation of the methoxy  
propanols. Said method is characterised in that the solvent mixture that accumulates during the synthesis is separated in a divid-  
ing wall column into a low-boiler fraction containing methanol, a medium-boiler fraction containing the methoxy propanols as an  
azeotropic mixture with water and a high-boiler fraction containing water and propylene glycol.(57) Zusammenfassung: Verfahren zur kontinuierlich betriebenen Reindestillation des bei der Propylenoxidsynthese durch Um-  
setzung eines Hydroperoxids mit Propylen als Lösungsmittel verwendeten Methanols unter gleichzeitiger Abtrennung der Metho-  
xypropanole, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Synthese anfallende Lösungsmittelgemisch in einer Trennwandkolonne in  
eine Leichtsiederfraktion, die Methanol, in eine Mittelsiederfraktionen, die die Methoxypropanole als Azeotrop mit Wasser und eine  
Schwersiederfraktion, die Wasser und Propylenglykol enthält, aufgetrennt wird.

---

VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN REINDESTILLATION DES BEI DER  
PROPYLENOXIDSYNTHESE VERWENDETEN LÖSUNGSMITTELS METHANOL

5

---

Die Erfindung betrifft ein kontinuierlich betriebenes Verfahren zur Reindestillation des bei der Propylenoxidsynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit Propylen als Lösungsmittel verwendeten Methanols unter gleichzeitiger Abtrennung der Methoxypropanole und der Schwersieder unter Verwendung einer Trennwandkolonne. Dabei wird das bei der Synthese anfallende Lösungsmittelgemisch in eine Leichtsiederfraktion, die Methanol, in eine Mittelsiederfraktion, die die Methoxypropanole als Azeotrop mit Wasser und eine Schwersiederfraktion, die Wasser enthält, aufgetrennt. In einer besonderen Ausführungsform kann die Trennwandkolonne auch in Form zweier thermisch gekoppelter Kolonnen vorliegen.

Nach den gängigen Verfahren des Standes der Technik kann Propylenoxid durch Umsetzung von Propylen mit Hydroperoxiden hergestellt werden, wobei diese Umsetzungen einstufig oder mehrstufig durchgeführt werden können.

Beispielsweise sieht das in der WO 00/07965 beschriebene mehrstufige Verfahren vor, dass die Umsetzung wenigstens die Schritte (i) bis (iii) umfasst:

25

- (i) Umsetzung des Hydroperoxids mit Propylen unter Erhalt eines Produktgemisches, umfassend Propylenoxid und nicht umgesetztes Hydroperoxid,
- (ii) Abtrennung des nicht umgesetzten Hydroperoxids aus der aus Stufe (i) resultierenden Mischung,
- (iii) Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxids aus Stufe (ii) mit Propylen.

30

- 2 -

Demgemäss findet die Umsetzung von Propylen mit dem Hydroperoxid in mindestens zwei Stufen (i) und (iii) statt, wobei das in Stufe (ii) abgetrennte Hydroperoxid erneut in die Reaktion eingesetzt wird.

- 5 Die Umsetzungen in den Stufen (i) und (iii) erfolgen dabei in zwei getrennten Reaktoren, die vorzugsweise als Festbettreaktoren ausgerüstet sind. Dabei ist es günstig, die Stufe (i) unter weitgehend isothermer und die Stufe (iii) unter adiabatischer Reaktionskontrolle durchzuführen. Es ist gleichfalls vorteilhaft, die Umsetzung heterogen zu katalysieren.

10

Vorzugsweise werden diese Reaktionsfolge in einem Lösungsmittel durchgeführt und als Hydroperoxid Wasserstoffperoxid verwendet. Besonders bevorzugtes Lösungsmittel ist Methanol.

- 15 Hierbei erreicht der Wasserstoffperoxid-Umsatz in Stufe (i) ca. 85 % bis 90 % und in Stufe (iii) ca. 95 % bezogen auf die Stufe (ii). In der Summe beträgt über beide Stufen der Wasserstoffperoxidumsatz ca. 99 % bei einer Propylenoxid-Selektivität von ca. 94 bis 95 %.

- 20 Wegen der hohen Selektivität der Reaktion wird dieses Verfahren auch als koppelproduktfreie Propylenoxidsynthese bezeichnet.

- Das Propylenoxid muss aus einem Gemisch abgetrennt werden, das noch Methanol als Lösungsmittel, Wasser, Wasserstoffperoxid als Hydroperoxid sowie Nebenprodukte enthält. Nebenprodukte sind beispielsweise die Methoxypropanole bestehend aus 1-Methoxy-2-propanol und 2-Methoxy-1-propanol, die durch Reaktion von Propylenoxid mit Methanol entstehen. Ferner sind im Gemisch auch Propylenglykole, Hydroperoxypropanole, Acetaldehyd und Methylformiat vorhanden.

30

Methoxypropanole können beispielsweise als Lösungsmittel in Lacksystemen eingesetzt werden können. In der Aufarbeitung fallen sie in einem Strom an, der neben den Methoxypropanolen Methanol, Wasser und Propylenglykol enthält.

- 5 Die bisher durchgeführten Trennverfahren zur Wiedergewinnung besagter Wertstoffe wurde bisher typischerweise in Destillationskolonnen mit Seitenabzug oder in Kolonnen in Reihenschaltung durchgeführt. Diese Vorgehensweise ist aufwendig, da sie einen erhöhten energetischen und apparativen Aufwand erfordert.
- 10 Es war Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Reindestillation des bei der vorzugsweise koppelproduktfreien Propylenoxidsynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit Propylen als Lösungsmittel eingesetzten Methanols unter gleichzeitiger Gewinnung der Methoxypropanole und Absenkung des sonst üblichen Energiebedarfs zu optimieren. Dabei sollte das Lösungsmittel in einer Quali-
- 15 tät erhalten werden, die die Wiederverwendbarkeit für die genannte Propylenoxidsynthese gewährleistet.

- Diese Aufgabe konnte durch ein kontinuierlich betriebenes Verfahren zur Reindestillation des bei der vorzugsweise koppelproduktfreien Propylenoxidsynthese
- 20 durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit Propylen als Lösungsmittel verwendeten Methanols und der Methoxypropanole in einer Trennwandkolonne gelöst werden.

- Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur kontinuierlich betriebenen
- 25 Reindestillation des bei der Propylenoxidsynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit Propylen als Lösungsmittel verwendeten Methanols unter gleichzeitiger Abtrennung der Methoxypropanole, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Synthese anfallende Lösungsmittelgemisch in einer Trennwandkolonne in eine Leichtsiederfraktion, die Methanol, in eine Mittelsiederfraktion, die die Me-
- 30 thoxypropanole als Azeotrop mit Wasser und eine Schwertsiederfraktion, die Wasser und Propylenglykol enthält, aufgetrennt wird.

Erfindungsgemäß werden dabei das Methanol über den Kopf der Kolonne abdestilliert, die Methoxypropanole als Azeotrop mit Wasser über den Seitenabzug und die Schwersieder mit dem Sumpf der Trennwandkolonne entnommen.

5

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Methanol in so reiner Form gewonnen werden, dass es beispielsweise als Lösungsmittel für die Propylenoxidsynthese wiederverwendet werden kann. Auch die Methoxypropanole fallen im Gemisch als Azeotrop mit Wasser in guter Reinheit an. Im Vergleich zu den beim  
10 Stand der Technik geschilderten Verfahren führt das neue erfindungsgemäße Verfahren zu einem reduzierten apparativen Aufwand. Darüber hinaus zeichnet sich die Trennwandkolonne durch einen besonders niedrigen Energieverbrauch aus und bietet somit hinsichtlich des Energiebedarfs gegenüber einer konventionellen Kolonne oder einer Anordnung von konventionellen Kolonnen Vorteile. Für die  
15 industrielle Anwendung ist dies außerordentlich vorteilhaft.

20

Destillationskolonnen mit Seitenabzügen und Trennwand, im Folgenden auch als Trennwandkolonnen bezeichnet, sind bereits bekannt. Sie stellen eine Weiterentwicklung von Destillationskolonnen dar, die nur über einen Seitenabzug, jedoch über keine Trennwand verfügen. Die Anwendungsmöglichkeit des zuletzt  
20 genannten Kolonnentyps ist eingeschränkt, weil die an der Seitenabzugsstelle entnommenen Produkte nie völlig rein sind. Bei Seitenabnahmen im Verstärkungsteil der Kolonne, die üblicherweise in flüssiger Form erfolgen, enthält das Seitenprodukt noch Anteile an leichtsiedenden Komponenten, die über Kopf abgetrennt  
25 werden sollen. Bei Seitenabnahmen im Abtriebsteil der Kolonne, die meist dampfförmig erfolgen, weist das Seitenprodukt noch Hochsiederanteile auf. Die Verwendung von konventionellen Seitenabzugskolonnen ist daher auf Fälle begrenzt, in denen verunreinigte Seitenprodukte zulässig sind.

25

Beim Einbau einer Trennwand in eine solche Kolonne kann jedoch die Trennwirkung verbessert werden. Bei dieser Bauart ist es möglich, Seitenprodukte in reiner  
30 Form zu entnehmen. Im mittleren Bereich oberhalb und unterhalb der Zulaufstelle

30

und der Seitenentnahmestelle ist eine Trennwand angebracht, wobei diese fest verschweißt oder auch nur gesteckt werden kann. Sie dichtet den Entnahmeteil gegenüber dem Zulaufteil ab und unterbindet in diesem Kolonnenteil eine Quervermischung von Flüssigkeits- und Brüdenströmen über den gesamten Kolonnenquerschnitt. Hierdurch verringert sich bei der Auftrennung von Vielstoffgemischen, deren Komponenten ähnliche Siedepunkte besitzen, die Zahl der insgesamt benötigten Destillationskolonnen.

Dieser Kolonnentyp wurde beispielsweise zur Trennung einer Komponentenvorlage aus Methan, Ethan, Propan und Butan verwendet (US 2,471,134), zur Trennung eines Gemisches von Benzol, Toluol und Xylol (US 4,230,533) sowie zur Trennung eines Gemisches aus n-Hexan, n-Heptan und n-Octan (EP 0 122 367).

Auch zur Trennung azeotrop siedender Mischungen können Trennwandkolonnen erfolgreich eingesetzt werden (EP 0 133 510).

Schließlich sind auch Trennwandkolonnen, in denen chemische Reaktionen unter gleichzeitiger Destillation der Produkte durchgeführt werden können, bekannt. Als Beispiele werden Veresterungen, Umesterungen, Verseifungen sowie Acetalisierungen genannt (EP 0 126 288).

In Figur 1 ist schematisch die Reindestillation des bei der Propylenoxidsynthese als Lösungsmittel verwendeten Methanols unter gleichzeitiger Abtrennung der Methoxypropanole und der Schwersieder in einer Trennwandkolonne mit einer Seitenabzugsstelle dargestellt.

Dabei wird das aus der Propylenoxidsynthese stammende Lösungsmittelgemisch über den Zulauf Z kontinuierlich in die Trennwandkolonne eingebracht. In der Kolonne wird besagtes Gemisch aufgetrennt in die Leichtsiederfraktion L, die Methanol enthält, in die Mittelsiederfraktion M, die die Methoxypropanole als

Azeotrop mit Wasser enthält, und in die Schwersiederfraktion S, die Wasser enthält.

Die Leichtsiederfraktion L wird über den Kopf der Kolonne entnommen und mit dem Kondensator K kondensiert. Am Seitenabzug für Mittelsieder M werden die Methoxypropanole als Azeotrop mit Wasser in flüssiger oder dampfförmiger Form entnommen. Zur Entnahme an der Seitenentnahmestelle eignen sich sowohl innenliegende als auch außerhalb der Kolonne angeordnete Auffangräume, in denen die Flüssigkeit oder kondensierender Dampf gesammelt werden kann. Die Schwersiederfraktion S wird mit dem Sumpf der Kolonne entnommen. Die Energiezufuhr erfolgt dabei über den Verdampfer V.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Trennwandkolonne verwendet, die vorzugsweise 15 bis 60, besonders bevorzugt 20 bis 35, theoretische Trennstufen besitzt. Mit dieser Ausführung kann das erfindungsgemäße Verfahren besonders günstig durchgeführt werden.

Demzufolge ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die Trennwandkolonne 15 bis 60 theoretische Böden besitzt.

20

Dabei weist der obere gemeinsame Teilbereich 1 des Zulauf- und Entnahmeteils der Trennwandkolonne vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, der Verstärkungsteil 2 des Zulaufteils vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, der Abtriebsteil 4 des Zulaufteils vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, der Abtriebsteil 3 des Entnahmeteils vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, der Verstärkungsteil 5 des Entnahmeteils vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, und der gemeinsame untere Teilbereich 6 des Zulauf- und Entnahmeteils der Trennwandkolonne vorzugsweise 5 bis 50 %, besonders bevorzugt 15 bis 30 %, der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Kolonne auf. Die Trennwand 7 verhindert die Vermischung von Flüssigkeits- und Brüdenströmen.

30

Vorzugsweise beträgt die Summe der Zahl der theoretischen Trennstufen der Teilbereiche 2 und 4 im Zulaufteil 80 bis 110 %, besonders bevorzugt 90 bis 100 %, der Summe der Zahl der Trennstufen der Teilbereiche 3 und 5 im Entnahmeteil.

Gleichfalls günstig ist es, die Zulaufstelle und die Seitenabzugsstelle hinsichtlich der Lage der theoretischen Trennstufen auf unterschiedlicher Höhe in der Kolonne anzuordnen. Vorzugsweise ist die Zulaufstelle um 1 bis 8, besonders bevorzugt um 3 bis 5, theoretische Trennstufen höher oder niedriger angeordnet als die Seitenabzugsstelle.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Trennwandkolonne kann vorzugsweise sowohl als Packungskolonne mit Füllkörpern oder geordneten Packungen oder als Bodenkolonne ausgeführt werden. Beispielsweise können als geordnete Packungen Blech- oder Gewebepackungen mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 1000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, bevorzugt etwa 250 bis 750 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> eingesetzt werden. Solche Packungen bieten eine hohe Trennleistung bei gleichzeitig niederem Druckverlust pro Trennstufe.

20

Vorzugsweise wird bei vorstehend genannter Ausführung der Kolonne der durch die Trennwand unterteilte Teilbereich der Kolonne bestehend aus dem Verstärkungsteil 2 des Zulaufteils, dem Abtriebsteil 3 des Entnahmeteils, dem Abtriebsteil 4 des Zulaufteils und dem Verstärkungsteil 5 oder Teilen davon mit geordneten Packungen oder Füllkörpern bestückt, und die Trennwand 7 in diesen Teilbereichen wärmeisolierend ausgeführt.

25

Das zu trennende Lösungsmittelgemisch wird in Form des Zulaufstroms, der die Leicht-, Mittel- und Hochsieder enthält, über den Zulauf Z kontinuierlich in die Kolonne eingebracht. Dieser Zulaufstrom ist im allgemeinen flüssig. Es kann jedoch von Vorteil sein, den Zulaufstrom einer Vorverdampfung zu unterziehen,

30



und anschließend zweiphasig, d. h. gasförmig und flüssig oder in Form eines gasförmigen und eines flüssigen Stromes der Kolonne zuzuführen. Diese Vorverdampfung bietet sich besonders dann an, wenn der Zulaufstrom größere Mengen an Leichtsiedern enthält. Durch die Vorverdampfung kann der Abtriebsteil der

5 Kolonne wesentlich entlastet werden.

Zweckmäßigerweise wird der Zulaufstrom mittels einer Pumpe oder über eine statische Zulaufhöhe von mindestens 1 m mengengeregt in den Zulaufteil aufgegeben. Vorzugsweise erfolgt diese Zugabe über eine Kaskadenregelung in Verbindung mit der Flüssigkeitsstandregelung des Auffangraumes des Zulaufteils.

10 Dabei wird die Regelung so eingestellt, dass die auf das Verstärkungsteil 2 aufgegebene Flüssigkeitsmenge nicht unter 30 % des Normalwertes sinken kann. Es hat sich gezeigt, dass eine derartige Vorgehensweise zur Kompensation von störenden Schwankungen bezüglich der Zulaufmenge oder der Zulaufkonzentration wichtig

15 ist.

Ähnlich wichtig ist, dass die Aufteilung der aus dem Abtriebsteil 3 des Entnahmeteils der Kolonne ablaufenden Flüssigkeit auf den Seitenabzug und auf den Verstärkungsteil 5 des Entnahmeteils durch eine Regelung so eingestellt wird, dass

20 die auf den Teilbereich 5 aufgegebene Flüssigkeitsmenge nicht unter 30 % des Normalwertes sinken kann.

Die Einhaltung dieser Voraussetzungen muss durch entsprechende Regelvorschriften sichergestellt werden.

25

Regelungsmechanismen zum Betreiben von Trennwandkolonnen wurden beispielsweise beschrieben in Chem. Eng. Technol. 10 (1987) 92-98, Chem.-Ing.-Technol. 61 (1989) Nr. 1, 16-25, Gas Separation and Purification 4 (1990) 109-114, Process Engineering 2 (1993) 33-34, Trans IChemE 72 (1994) Part A 639-

30 644, Chemical Engineering 7 (1997) 72-76). Die bei diesem Stand der Technik

angegebenen Regelungsmechanismen können auch für das erfindungsgemäße Verfahren angewendet bzw. auf dieses übertragen werden.

5 Für die kontinuierlich betriebene Reindestillation des Lösungsmittels hat sich nachfolgend beschriebenes Regelungsprinzip als besonders günstig erwiesen. Es ist in der Lage, Lastschwankungen gut zu verkraften. Vorzugsweise erfolgt somit die Destillatentnahme temperaturgeregt.

10 Im oberen Kolonnenteil 1 ist eine Temperaturregelung vorgesehen, die als Stellgröße die Ablaufmenge, das Rücklaufverhältnis oder bevorzugt die Rücklaufmenge nutzt. Dabei befindet sich die Messstelle für die Temperaturregelung vorzugsweise um drei bis acht, mehr bevorzugt um vier bis sechs, theoretische Trennstufen unterhalb des oberen Endes der Kolonne.

15 Durch eine geeignete Temperatureinstellung wird dann die aus dem Kolonnenteil 1 ablaufende Flüssigkeit am oberen Ende der Trennwand 7 so aufgeteilt, dass das Verhältnis des Flüssigkeitsstroms zum Zulaufteil zu dem zum Entnahmeteil vorzugsweise 0,1 bis 1,0, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,6, beträgt.

20 Vorzugsweise wird bei dieser Methode die ablaufende Flüssigkeit in einem in oder außerhalb der Kolonne angeordneten Auffangraum gesammelt, woraus sie dann kontinuierlich in die Kolonne eingespeist wird. Dieser Auffangraum kann somit die Aufgabe einer Pumpenvorlage übernehmen oder für eine ausreichend hohe statische Flüssigkeitshöhe sorgen, die eine durch Stellorgane, beispielsweise  
25 Ventile, geregelte Flüssigkeitsweiterleitung ermöglicht. Bei der Verwendung von gepackten Kolonnen wird die Flüssigkeit zunächst in Sammler gefasst und von dort aus in einen innenliegenden oder außenliegenden Auffangraum geleitet.

30 Der Brüdenstrom am unteren Ende der Trennwand 7 wird durch die Wahl und/oder Dimensionierung der Trenneinbauten und/oder den Einbau druckmindernder Vorrichtungen, beispielsweise von Blenden, so eingestellt, dass das Ver-

- 10 -

hältnis des Brüdenstroms im Zulaufteil zu dem des Entnahmeteils vorzugsweise 0,8 bis 1,2, bevorzugt 0,9 bis 1,1, beträgt.

5 Beim vorstehend genannten Regelprinzip ist des weiteren eine Temperaturregelung im unteren gemeinsamen Kolonnenteil 6 vorgesehen, die als Stellgröße die Sumpffentnahmemenge nutzt. Somit kann die Entnahme des Sumpfprodukts temperaturgeregelt erfolgen. Dabei ist die Messstelle für die Temperaturregelung vorzugsweise um drei bis sechs, besonders bevorzugt vier bis sechs, theoretische Trennstufen oberhalb des unteren Endes der Kolonne angeordnet.

10

Zusätzlich kann die genannte Standregelung am Kolonnenteil 6 (Kolonnensumpf) als Stellgröße für die Seitenentnahmemenge genutzt werden. Hierzu wird als Regelgröße der Flüssigkeitsstand im Verdampfer verwendet.

15 Als Stellgröße der Heizleistung kann auch der Differenzdruck über die Kolonne genutzt werden. Günstigerweise wird die Destillation bei einem Kopfdruck zwischen 1 und 15 bar, bevorzugt zwischen 5 und 13 bar, durchgeführt. Dementsprechend wird zur Einhaltung dieses Druckbereiches die Heizleistung des Verdampfers am Kolonnenboden gewählt.

20

Dabei resultiert eine Destillationstemperatur, die vorzugsweise zwischen 30 und 140 °C, besonders bevorzugt zwischen 60 und 140 °C und insbesondere zwischen 100 und 130 °C liegt. Die Destillationstemperatur wird dabei im Kopf der Kolonne gemessen.

25

Demzufolge ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass der Druck zwischen 1 und 15 bar und die Destillationstemperatur 30 bis 140 °C beträgt, jeweils gemessen im Kopf der Kolonne.

30 Um die Trennwandkolonne störungsfrei betreiben zu können, werden die vorstehend genannten Regelmechanismen zumeist in Kombination angewendet.

Bei der Trennung von Mehrstoffgemischen in eine Leichtsieder-, Mittelsieder- und Schwersiederfraktion existieren üblicherweise Spezifikationen über den maximal zulässigen Anteil an Leichtsiedern und Schwersiedern in der Mittelsiederfraktion. Hierbei werden entweder einzelne für das Trennproblem kritische Komponenten, sogenannte Schlüsselkomponenten, oder die Summe von mehreren Schlüsselkomponenten spezifiziert.

Die Einhaltung der Spezifikation für die Hochsieder in den Mittelsiederfraktionen wird vorzugsweise über das Aufteilungsverhältnis der Flüssigkeitsmenge am oberen Ende der Trennwand 7 geregelt. Dabei wird das Aufteilungsverhältnis so eingestellt, dass die Konzentration an Schlüsselkomponenten für die Hochsiederfraktion in der Flüssigkeit am oberen Ende der Trennwand 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, des Wertes ausmacht, der in den Seitenabzügen erzielt werden soll. Die Flüssigkeitsaufteilung kann dann so eingestellt werden, dass bei höheren Gehalten an Schlüsselkomponenten der Hochsiederfraktion mehr und bei niedrigeren Gehalten an Schlüsselkomponenten weniger Flüssigkeit auf den Zulaufteil geleitet wird.

Entsprechend wird die Spezifikation für die Leichtsieder in der Mittelsiederfraktion durch die Heizleistung geregelt. Hierbei wird die Heizleistung im Verdampfer so eingestellt, dass die Konzentration an Schlüsselkomponenten für die Leichtsiederfraktion in der Flüssigkeit am unteren Ende der Trennwand 10 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 50 Gew.-%, des Wertes ausmacht, der in den Seitenabzugsprodukten erzielt werden soll. Somit wird die Heizleistung dahingehend eingestellt, dass bei höherem Gehalt an Schlüsselkomponenten der Leichtsiederfraktion die Heizleistung erhöht und bei niedrigerem Gehalt an Schlüsselkomponenten der Leichtsiederfraktion die Heizleistung verringert wird.

Die Konzentration von Leicht- und Schwersiedern in der Mittelsiederfraktion kann nach üblichen Analysemethoden ermittelt werden. Beispielsweise kann zur Detektion Infrarot-Spektroskopie verwendet werden, wobei die im Reaktionsge-

5 misch vorliegenden Verbindungen an Hand ihrer charakteristischen Absorptionen identifiziert werden. Diese Messungen können inline direkt in der Kolonne vorgenommen werden. Bevorzugt werden jedoch gaschromatographische Methoden verwendet. Hierbei ist dann vorgesehen, dass das obere und untere Ende der Trennwand Probeentnahmemöglichkeiten aufweisen. Somit können aus der Ko-  
lonne kontinuierlich oder in zeitlichen Abständen flüssige oder gasförmige Proben entnommen und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersucht werden. In Ab-  
hängigkeit von der Zusammensetzung kann dann auf die entsprechenden Regel-  
mechanismen zurückgegriffen werden.

10

Es ist ein Ziel des erfindungsgemäßen Verfahrens, Methanol und die Methoxypropanole als Azeotrop mit Wasser mit einer Reinheit von vorzugsweise mindestens 95 % zur Verfügung zu stellen.

15 In einer speziellen Ausführung der Trennwandkolonne ist es auch möglich, Zulaufteil und Entnahmeteil, die durch die Trennwand 7 voneinander separiert sind, nicht in einer Kolonne zu vereinen, sondern räumlich voneinander zu trennen. Somit kann in dieser speziellen Ausführung die Trennwandkolonne auch aus mindestens zwei voneinander räumlich getrennten Kolonnen bestehen, die dann aber  
20 miteinander thermisch gekoppelt sein müssen.

Demzufolge ist das erfindungsgemäße Verfahren auch dadurch gekennzeichnet, dass die Trennwandkolonne in Form zweier thermisch gekoppelter Kolonnen ausgeführt ist.

25

Solche thermisch miteinander gekoppelten Kolonnen tauschen im Allgemeinen sowohl Dampf und Flüssigkeit miteinander aus. In speziellen Ausführungsformen ist es aber auch möglich, dass sie nur Flüssigkeit miteinander austauschen. Diese spezielle Ausführung bietet dann den Vorteil, dass die thermisch miteinander gekoppelten Kolonnen auch unter verschiedenen Drücken betrieben werden können,  
30

wobei eine noch bessere Einstellung des zur Destillation erforderlichen Temperaturniveaus möglich sein kann als bei der herkömmlichen Trennwandkolonne.

Im Allgemeinen werden besagte, thermisch gekoppelte Kolonnen so betrieben,  
5 dass die Leichtsiederfraktion und die Schwertsiederfraktion aus verschiedenen Kolonnen entnommen werden. Vorzugsweise wählt man den Betriebsdruck der Kolonne, an der die Leichtsiederfraktion entnommen wird, im Allgemeinen um etwa 0,5 bis 3 bar höher als den Druck in der Kolonne, an der die Schwertsiederfraktion entnommen wird.

10

Ferner kann es bei gekoppelten Kolonnen günstig sein, Sumpfströme in einem zusätzlichen Verdampfer teilweise oder ganz zu verdampfen und erst danach der nächsten Kolonne zuzuführen. Diese Vorverdampfung bietet sich insbesondere dann an, wenn der Sumpfstrom der ersten Kolonne größere Mengen an Mittelsieder enthält. In diesem Fall kann die Vorverdampfung auf einem niedrigerem  
15 Temperaturniveau erfolgen und der Verdampfer der zweiten Kolonne entlastet werden, sofern diese Kolonne mit einem Verdampfer ausgerüstet ist. Weiterhin wird durch diese Maßnahme der Abtriebsteil der zweiten Kolonne wesentlich entlastet. Der vorverdampfte Strom kann dabei der nachfolgenden Kolonne zweiphasig oder in Form von zwei separaten Strömen zugeführt werden.  
20

Umgekehrt ist es aber auch möglich, leichtsiedende Kopfströme teilweise oder ganz zu kondensieren, bevor sie der nächsten Kolonne zugeführt werden. Auch diese Maßnahme kann dazu beitragen, eine bessere Trennung zwischen Leichtsiedern und darin enthaltenen Mittelsiedern herbeizuführen.  
25

In weiteren Ausführungsformen ist das erfindungsgemäße Verfahren dann auch dadurch gekennzeichnet, dass der aus einer der gekoppelten Kolonnen entnommene flüssige Sumpfstrom teilweise oder ganz verdampft wird, bevor er der anderen Kolonne zugeführt wird, und/oder der aus einer der gekoppelten Kolonnen  
30

entnommene dampfförmige Kopfstrom teilweise oder ganz kondensiert wird, bevor er der anderen Kolonne zugeführt wird.

5 Beispiele für Trennwandkolonnen in der speziellen Ausführung der thermisch gekoppelten Kolonnen sind schematisch in den Figuren 2, 3, 4 und 5 dargestellt. Erfindungsgemäß können mit diesen Anordnungen die Leichtsiederfraktion L, enthaltend Methanol, die Mittelsiederfraktion M, enthaltend die Methoxypropanole als Azeotrop mit Wasser, sowie die Schwersiederfraktion S, enthaltend Wasser aber auch Propylenglykol, voneinander getrennt werden.

10

Figur 2 zeigt zwei miteinander thermisch gekoppelte Kolonnen, wobei die Kolonne, über die der Zulauf Z erfolgt, sowohl über den Kopf wie auch über den Boden Dampf d und Flüssigkeit f mit der nachgeschalteten Kolonne austauscht. Die Energiezufuhr erfolgt im Wesentlichen über den Verdampfer V der der Zulaufkolonne nachgeschalteten Kolonne. Hierbei können über den Kopf der nachgeschalteten Kolonne durch Kondensation mit dem Kondensator K die Leichtsiederfraktion L, aus dem Seitenabzug die Mittelsiederfraktion M sowie mit dem Sumpf die Schwersiederfraktion S erhalten werden.

20 Möglich ist auch eine Verschaltung wie in Figur 3 skizziert. Hierbei werden bereits in der Zulaufkolonne über den Kopf die Leichtsiederfraktion L und mit dem Sumpf die Schwersiederfraktion S abgetrennt. Aus dem Seitenabzug der nachgeschalteten Kolonne wird die Mittelsiederfraktion M erhalten. Die nachgeschaltete Kolonne kann dabei über Kopf und Boden Dampf d und Flüssigkeit f mit der Zulaufkolonne austauschen. Die Energiezufuhr erfolgt dabei im Wesentlichen über den Verdampfer der Zulaufkolonne.

25

Figur 4 zeigt eine Anordnung, in der die Schwersiederfraktion S mit dem Sumpf der Zulaufkolonne erhalten wird. Die Leichtsiederfraktion L wird über den Kopf und die Mittelsiederfraktion M über den Seitenabzug der nachgeschalteten Kolonne

30

ne erhalten. Die Energiezufuhr erfolgt dabei im Wesentlichen über den Verdampfer der Zulaufkolonne.

Figur 5 zeigt eine Anordnung, in der die Leichtsiederfraktion L über den Kopf der Zulaufkolonne erhalten wird. In der nachgeschalteten Kolonne wird mit dem Sumpf die Schwersiederfraktion S und über den Seitenabzug die Mittelsiederfraktion M erhalten. Die Energiezufuhr erfolgt dabei im Wesentlichen über den Verdampfer der der Zulaufkolonne nachgeschalteten Kolonne.

Somit ist das erfindungsgemäße Verfahren auch dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittelgemisch in der der Zulaufkolonne nachgeschalteten Kolonne in die Leicht-, Mittel- und Schwersiederfraktion aufgetrennt wird, oder

dass das Lösungsmittelgemisch in der Zulaufkolonne in die Leicht- und Schwersiederfraktion und in der nachgeschalteten Kolonne in die Mittelsiederfraktion aufgetrennt wird, oder

dass das Lösungsmittelgemisch in der Zulaufkolonne in die Schwersiederfraktion und in der nachgeschalteten Kolonne in die Leicht- und Mittelsiederfraktion aufgetrennt wird, oder

dass das Lösungsmittelgemisch in der Zulaufkolonne in die Leichtsiederfraktion und in der nachgeschalteten Kolonne in die Mittel- und Schwersiederfraktion aufgetrennt wird.

25

Auch die Kolonnen nach Fig. 2 bis 5 können als Packungskolonnen mit Füllkörpern oder geordneten Packungen oder als Bodenkolonnen ausgeführt werden. Beispielsweise können als geordnete Packungen Blech- oder Gewebepackungen mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 1000 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>, bevorzugt etwa 250 bis 750 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup> eingesetzt werden. Solche Packungen bieten eine hohe Trennleistung bei gleichzeitig niederem Druckverlust pro Trennstufe.

30



Für das erfindungsgemäße Verfahren können zur Herstellung des Propylenoxids die aus dem Stand der Technik bekannten Edukte verwendet werden.

Propylen kann in der Qualitätsstufe "chemical grade" eingesetzt werden. Ein solches Propylen enthält Propan, wobei Propylen und Propan im Volumenverhältnis von ca. 97 : 3 bis 95 : 5 vorliegen.

Als Hydroperoxid können die bekannten Hydroperoxide, die für die Umsetzung der organischen Verbindung geeignet sind, eingesetzt werden. Beispiele für solche Hydroperoxide sind etwa tert.-Butylhydroperoxid oder Ethylbenzolhydroperoxid. Bevorzugt wird als Hydroperoxid für die Oxiransynthese Wasserstoffperoxid eingesetzt, wobei auch eine wässrige Wasserstoffperoxidlösung verwendet werden kann.

Wasserstoffperoxid kann beispielsweise über das Anthrachinon-verfahren, wie es in „Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 5. Auflage, Band 13, Seiten 447 bis 456, beschrieben ist, hergestellt werden.

Ebenso ist es denkbar, zur Wasserstoffperoxidgewinnung Schwefelsäure durch anodische Oxidation unter gleichzeitiger kathodischer Wasserstoffentwicklung in Peroxodischwefelsäure zu überführen. Die Hydrolyse der Peroxodischwefelsäure führt dann auf dem Weg über Peroxoschwefelsäure zu Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure, die damit zurückgewonnen wird.

Möglich ist selbstverständlich auch die Darstellung von Wasserstoffperoxid aus den Elementen.

Das zur Umsetzung als Lösungsmittel verwendete Methanol kann in der üblichen technischen Qualität verwendet werden und ist dann vorzugsweise mindestens 95-prozentig.

Als Katalysatoren für die Propylenoxidherstellung werden bevorzugt solche verwendet, die ein poröses oxidisches Material, wie z. B. einen Zeolith, umfassen. Vorzugsweise werden Katalysatoren eingesetzt, die als poröses oxidisches Material einen Titan-, Germanium-, Tellur-, Vanadium-, Chrom-, Niob- oder Zirkonium-  
5 haltigen Zeolith umfassen.

Dabei sind im einzelnen Titan-, Germanium-, Tellur-, Vanadium-, Chrom-, Niob-, Zirkonium-haltige Zeolithe mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenografischer Zuordnung zur ABW-, ACO-, AEI-, AEL-, AEN-, AET-,  
10 AFG-, AFL-, AFN-, AFO-, AFR-, AFS-, AFT-, AFX-, AFY-, AHT-, ANA-, APC-, APD-, AST-, ATN-, ATO-, ATS-, ATT-, ATV-, AWO-, AWW-, BEA-, BIK-, BOG-, BPH-, BRE-, CAN-, CAS-, CFI-, CGF-, CGS-, CHA-, CHI-, CLO-, CON-, CZP-, DAC-, DDR-, DFO-, DFT-, DOH-, DON-, EAB-, EDI-, EMT-, EPI-, ERI-, ESV-, EUO-, FAU-, FER-, GIS-, GME-, GOO-, HEU-, IFR-, ISV-,  
15 ITE-, JBW-, KFI-, LAU-, LEV-, LIO-, LOS-, LOV-, LTA-, LTL-, LTN-, MAZ-, MEL-, MEL-, MEP-, MER-, MFI-, MFS-, MON-, MOR-, MSO-, MTF-, MTN-, MTT-, MTW-, MWW-, NAT-, NES-, NON-, OFF-, OSI-, PAR-, PAU-, PHI-, RHO-, RON-, RSN-, RTE-, RTH-, RUT-, SAO-, SAT-, SBE-, SBS-, SBT-, SFF-, SGT-, SOD-, STF-, STI-, STT-, TER-, THO-, TON-, TSC-, VET-, VFI-, VNI-,  
20 VSV-, WIE-, WEN-, YUG-, ZON-Struktur sowie zu Mischstrukturen aus zwei oder mehr der vorgenannten Strukturen zu nennen. Denkbar sind für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des ITQ-4, SSZ-24, TTM-1, UTD-1, CIT-1 oder CIT-5. Als weitere titanhaltige Zeolithe sind solche mit der Struktur des ZSM-48 oder ZSM-12 zu nennen.

25

Als besonders bevorzugt sind Ti-Zeolithe mit MFI-, MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur anzusehen. Ganz besonders bevorzugt sind im Einzelnen die Titanenthaltenden Zeolith-Katalysatoren, die im allgemeinen als „TS-1“, „TS-2“, „TS-3“ bezeichnet werden, sowie Ti-Zeolithe mit einer zu  $\beta$ -Zeolith isomorphen  
30 Gerüststruktur.

Sehr günstig ist die Verwendung eines heterogenen Katalysator, der das Titan-haltige Silikalit TS-1 umfasst.

- 5 Dabei ist es auch möglich, als Katalysator das poröse oxidische Material an sich zu verwenden. Selbstverständlich ist es jedoch auch möglich, als Katalysator einen Formkörper einzusetzen, der das poröse oxidische Material umfasst. Dabei können zur Herstellung des Formkörpers, ausgehend von dem porösen oxidischen Material, alle Verfahren gemäß dem Stand der Technik eingesetzt werden.
- 10 Vor, während oder nach dem einen oder mehreren Formgebungsschritten in diesen Verfahren können auf das Katalysatormaterial Edelmetalle in Form geeigneter Edelmetallkomponenten, beispielsweise in Form von wasserlöslichen Salzen aufgebracht werden. Vorzugsweise wird dieses Verfahren angewendet, um Oxidationskatalysatoren auf der Basis von Titan- oder Vanadiumsilikaten mit Zeolithstruktur her-
- 15 zustellen, wobei Katalysatoren erhältlich sind, die einen Gehalt von 0,01 bis 30 Gew.-% an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Rhenium, Gold und Silber aufweisen. Derartige Katalysatoren sind beispielsweise in der DE-A 196 23 609.6 beschrieben.
- 20 Selbstverständlich können die Formkörper konfektioniert werden. Sämtliche Verfahren zur Zerkleinerung sind dabei denkbar, beispielsweise durch Splittung oder Brechen der Formkörper, ebenso wie weitere chemische Behandlungen, wie beispielsweise vorstehend beschrieben.
- 25 Bei Verwendung eines Formkörpers oder auch mehr davon als Katalysator kann dieser im erfindungsgemäßen Verfahren nach erfolgter Deaktivierung durch ein Verfahren regeneriert werden, bei dem die Regenerierung durch gezieltes Abbrennen der für die Deaktivierung verantwortlichen Beläge erfolgt. Dabei wird bevorzugt in einer Inertgasatmosphäre gearbeitet, die genau definierte Mengen an Sauerstoff-liefernden
- 30 Substanzen enthält. Dieses Regenerierungsverfahren ist in der DE-A 197 23 949.8

beschrieben. Ferner können die dort bezüglich des Standes der Technik angegebenen Regenerierungsverfahren eingesetzt werden.

Im Allgemeinen liegt die Reaktionstemperatur für die Herstellung des Propylenoxids in den Stufen (i) und (iii) im Bereich von 0 bis 120 °C, bevorzugt im Bereich von 10 bis 100 °C und weiter bevorzugt im Bereich von 20 bis 90 °C. Die auftretenden Drücke reichen dabei von 1 bis 100 bar, vorzugsweise 1 bis 40 bar, mehr bevorzugt 1 bis 30 bar. Bevorzugt wird bei Drücken gearbeitet, unter denen keine Gasphase vorliegt.

10

Die Konzentration von Propylen und Wasserstoffperoxid im Eduktstrom wird im Allgemeinen so gewählt, dass das molare Verhältnis bevorzugt im Bereich von 0,7 bis 20, weiter bevorzugt im Bereich von 0,8 bis 5,0, besonders bevorzugt im Bereich von 0,9 bis 2,0 und insbesondere im Bereich von 1,0 bis 1,6 liegt.

15

Bei der Propylenoxidherstellung richten sich die Verweilzeiten im Reaktor bzw. in den Reaktoren dabei im Wesentlichen nach den gewünschten Umsätzen. Im Allgemeinen liegen sie bei weniger als 5 Stunden, bevorzugt bei weniger als 3 Stunden, weiter bevorzugt bei weniger als 1 Stunde und besonders bevorzugt bei etwa einer halben Stunde.

20

Als Reaktoren für die Propylenoxid-Synthese können selbstverständlich alle denkbaren, für die jeweiligen Reaktionen am besten geeigneten Reaktoren eingesetzt werden. Dabei ist ein Reaktor nicht auf einen einzelnen Behälter beschränkt. Vielmehr ist es auch möglich, beispielsweise eine Rührkesselkaskade einzusetzen.

25

Bevorzugt werden für die Propylenoxid-Synthese als Reaktoren Festbettreaktoren verwendet. Weiter bevorzugt werden als Festbettreaktoren Festbettrohrreaktoren eingesetzt.

30

- 20 -

Insbesondere wird für vorstehend beschriebene und bevorzugt verwendete Propylenoxidsynthese als Reaktor für die Stufe (i) ein isothermer Festbettreaktor und für die Stufe (iii) ein adiabatischer Festbettreaktor verwendet, wobei in der Stufe (ii) das Hydroperoxid in einer Abtrennvorrichtung abgetrennt wird.

5

Die Erfindung wird durch nachfolgendes Beispiel beschrieben.

### Beispiel

- 10 Nach dem in der WO 00/07965 angegebenen Verfahren wurde ausgehend von Propylen durch Umsetzung mit Wasserstoffperoxid Propylenoxid hergestellt, wobei die Umsetzung in Methanol als Lösungsmittel durchgeführt wurde. Das nach der Abtrennung des Propylenoxids erhaltene und aufzuarbeitende Lösungsmittel-
- 15 sammensetzung auf:

ca. 80,0 Gew.-% Methanol,  
ca. 5,0 Gew.-% Methoxypropanole, und  
ca. 15,0 Gew.-% Wasser und Propylenglykol.

20

Es war das Ziel der Aufarbeitung, Methanol und die Methoxypropanole (als Azeotrop mit Wasser) mit möglichst geringem energetischen Aufwand voneinander zu trennen. Dabei sollte das Methanol in einer Reinheit von wenigstens 95 % anfallen.

- 25 Dazu wurde das Gemisch mit Hilfe einer Trennwandkolonne mit einem Seitenabzug destilliert, wobei Methanol über den Kopf der Kolonne, die Methoxypropanole als Azeotrop mit Wasser aus dem Seitenabzug und Wasser im Gemisch mit Propylenglykol mit dem Sumpf der Kolonne entnommen wurden.

- 30 Der benötigte Energieinhalt der Destillation wurde als Maß für die Effektivität der Trennung eingesetzt. Er wurde berechnet aus der Verdampferleistung bezogen auf

- 21 -

den pro Stunde durch die Kolonne erfolgten Durchsatz an aufzutrennendem Gemisch. Als Kolonnenverschaltungen wurden die in der Tabelle aufgeführten Anordnungen gewählt:

5	Kolonnenverschaltung	Energiebedarf/(kg/h)	Energieeinsparung
		[kW/(kg/h)]	[%]
	Konventionelle Kolonne mit Seitenabzug	0,98	-
10	Reihenschaltung zweier konventioneller Kolonnen	0,89	9,2
	Trennwandkolonne	0,73	25,5
15			

Es wird deutlich, dass die Trennwandverschaltung energetisch einen erheblichen Vorteil gegenüber der konventionellen Destillationsanordnung besaß, da der für die Destillation erforderliche Energieaufwand wesentlich niedriger lag als bei der Destillation mit den beiden konventionellen Destillationsanordnungen mit der konventionellen Kolonne mit Seitenabzug und der Reihenschaltung zweier konventioneller Kolonnen.

Das durch Destillation in der Trennwandkolonne erhaltene Methanol konnte erneut für die Propylenoxidsynthese verwendet werden.

- 22 -

Bezugszeichenliste für Figuren 1 bis 5:

- |    |  |
|----|--|
| 1  | gemeinsamer Teilbereich des Zulauf- und Entnahmeteils der Trennwand-   |
|    | kolonne  |
| 5  | 2 Verstärkungsteil des Zulaufteils                                     |
|    | 3 Abtriebsteil des Entnahmeteils                                       |
|    | 4 Abtriebsteil des Zulaufteils   |
|    | 5 Verstärkungsteil des Entnahmeteils                                   |
|    | 6 gemeinsamer Teilbereich des Zulauf- und Entnahmeteils                |
| 10 | 7 Trennwand  |
|    | Z Zulauf   |
|    | L Leichtsiederfraktion (Methanol)                                      |
|    | M Mittelsieder (1-Methoxy-2-propanol und 2-Methoxy-1-propanol als Aze- |
| 15 | otrop mit Wasser)  |
|    | S Schwersieder   |
|    | K Kondensator  |
|    | V Verdampfer   |
| 20 | d Dampf  |
|    | f Flüssigkeit  |

Waagrechte und diagonale oder diagonal angedeutete Linien in den Kolonnen  
symbolisieren Packungen mit Füllkörpern oder geordnete Packungen, die in der  
25 Kolonne vorhanden sein können.

---

### Patentansprüche

---

5

1. Verfahren zur kontinuierlich betriebenen Reindestillation des bei der Propylenoxidsynthese durch Umsetzung eines Hydroperoxids mit Propylen als Lösungsmittel verwendeten Methanols unter gleichzeitiger Abtrennung der Methoxypropanole, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Synthese anfallende Lösungsmittelgemisch in einer Trennwandkolonne in eine Leichtsiederfraktion, die Methanol, in eine Mittelsiederfraktionen, die die Methoxypropanole als Azeotrop mit Wasser und eine Schwertsiederfraktion, die Wasser und Propylenglykol enthält, aufgetrennt wird.  
10
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Methanol über den Kopf der Kolonne, die Methoxypropanole als Azeotrop mit Wasser dem Seitenabzug der Kolonne sowie Wasser mit dem Sumpf entnommen werden.  
15
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennwandkolonne 15 bis 60 theoretische Trennstufen besitzt.  
20
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck 1 bis 15 bar und die Destillationstemperatur 30 bis 140 °C beträgt, jeweils gemessen im Kopf der Kolonne.  
25
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Trennwandkolonne in Form zweier thermisch gekoppelter Kolonnen ausgeführt ist.  
30



- 24 -

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittelgemisch in der der Zulaufkolonne nachgeschalteten Kolonne in die Leicht-, Mittel- und Schwersiederfraktion aufgetrennt wird, oder
- 5 dass das Lösungsmittelgemisch in der Zulaufkolonne in die Leicht- und Schwersiederfraktion und in der nachgeschalteten Kolonne in die Mittelsiederfraktion aufgetrennt wird, oder
- 10 dass das Lösungsmittelgemisch in der Zulaufkolonne in die Schwersiederfraktion und in der nachgeschalteten Kolonne in die Leicht- und Mittelsiederfraktion aufgetrennt wird, oder
- 15 dass das Lösungsmittelgemisch in der Zulaufkolonne in die Leichtsiederfraktion und in der nachgeschalteten Kolonne in die Mittel- und Schwersiederfraktion aufgetrennt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass der aus einer der gekoppelten Kolonnen entnommene flüssige Sumpfstrom teilweise oder ganz verdampft wird, bevor er der anderen Kolonne zugeführt wird, und der aus einer der gekoppelten Kolonnen entnommene dampfförmige Kopfstrom teilweise oder ganz kondensiert wird, bevor er der anderen Kolonne zugeführt wird.
- 20
8. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass der aus einer der gekoppelten Kolonnen entnommene Sumpfstrom teilweise oder ganz verdampft wird, bevor er der anderen Kolonne zugeführt wird, oder der aus einer der gekoppelten Kolonnen entnommene Kopfstrom teilweise oder ganz kondensiert wird, bevor er der anderen Kolonne zugeführt wird.
- 25

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Propylenoxid hergestellt wird durch ein Verfahren umfassend wenigstens die Schritte (i) bis (iii):

- 5           (i)       Umsetzung des Hydroperoxids mit Propylen,  
          (ii)       Abtrennung des nicht umgesetzten Hydroperoxids aus der aus Stufe  
                      (i) resultierenden Mischung,  
          (iii)       Umsetzung des abgetrennten Hydroperoxids aus Stufe (ii) mit Pro-  
                      pylen,

10

wobei in Stufe (i) ein isothermer Festbettreaktor, in Stufe (iii) ein adiabatischer Festbettreaktor, in Stufe (ii) eine Abtrennvorrichtung und als Hydroperoxid Wasserstoffperoxid verwendet werden sowie die organische Verbindung während der Reaktion in Kontakt mit einem heterogenen Katalysator  
15           gebracht wird.

15

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der heterogene Katalysator den Zeolith TS-1 umfasst.

20

25

30

FIG.1

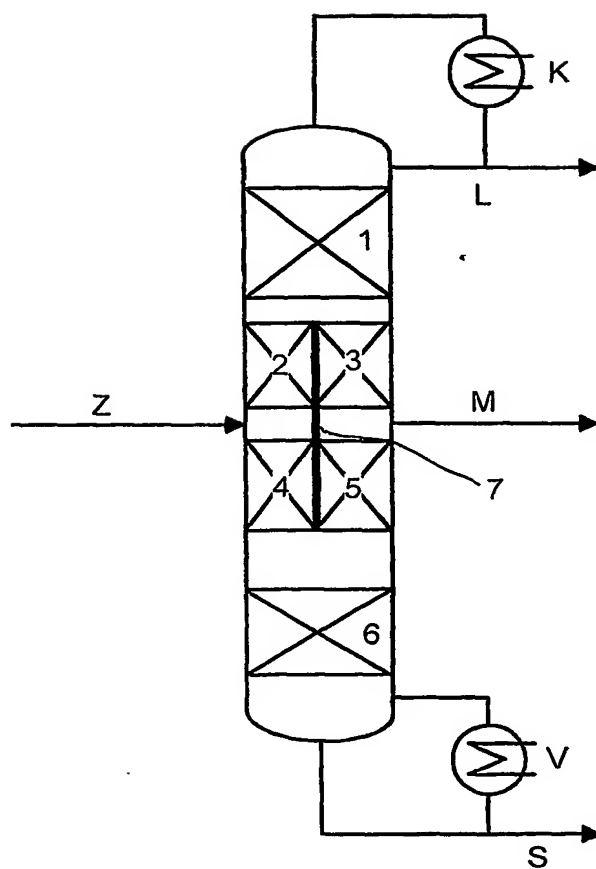


FIG.2

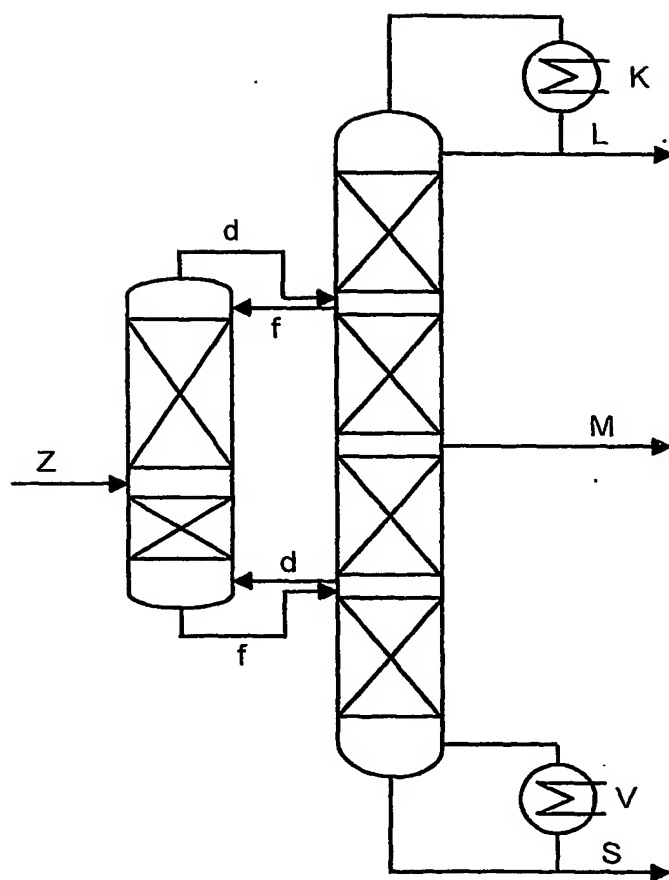


FIG.3

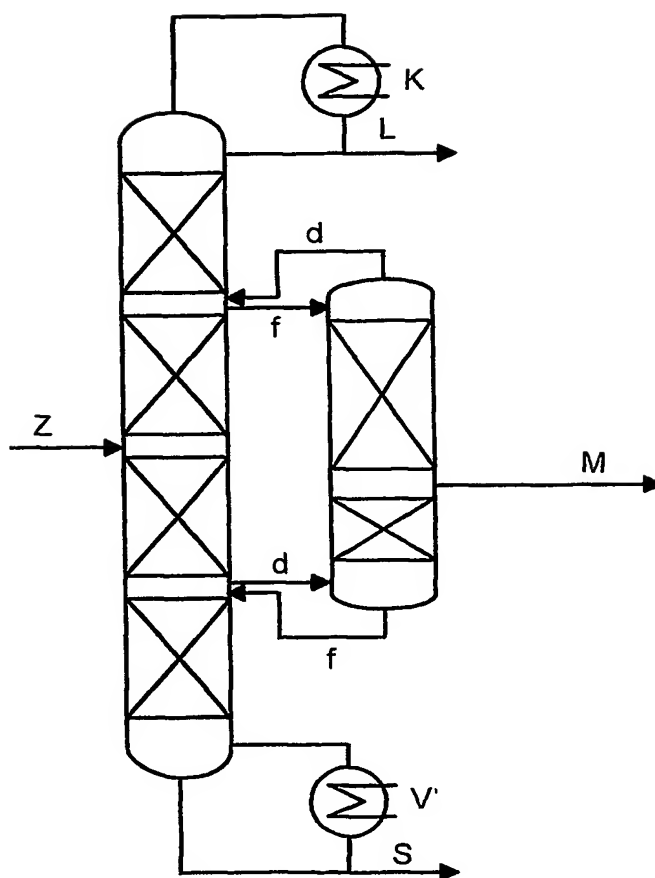


FIG.4

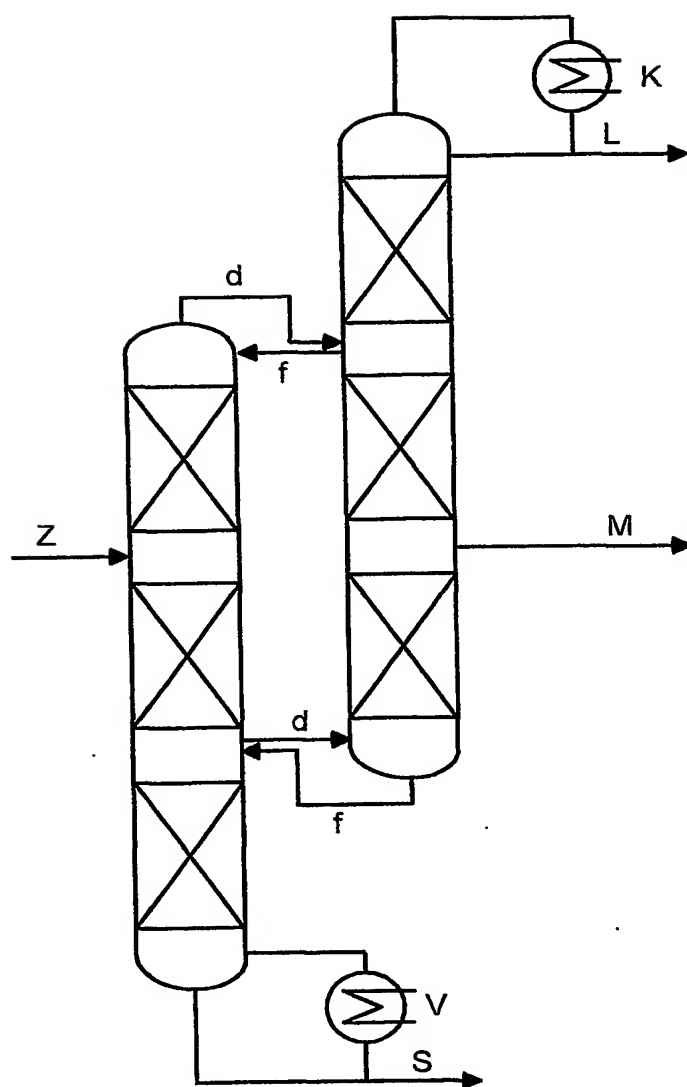
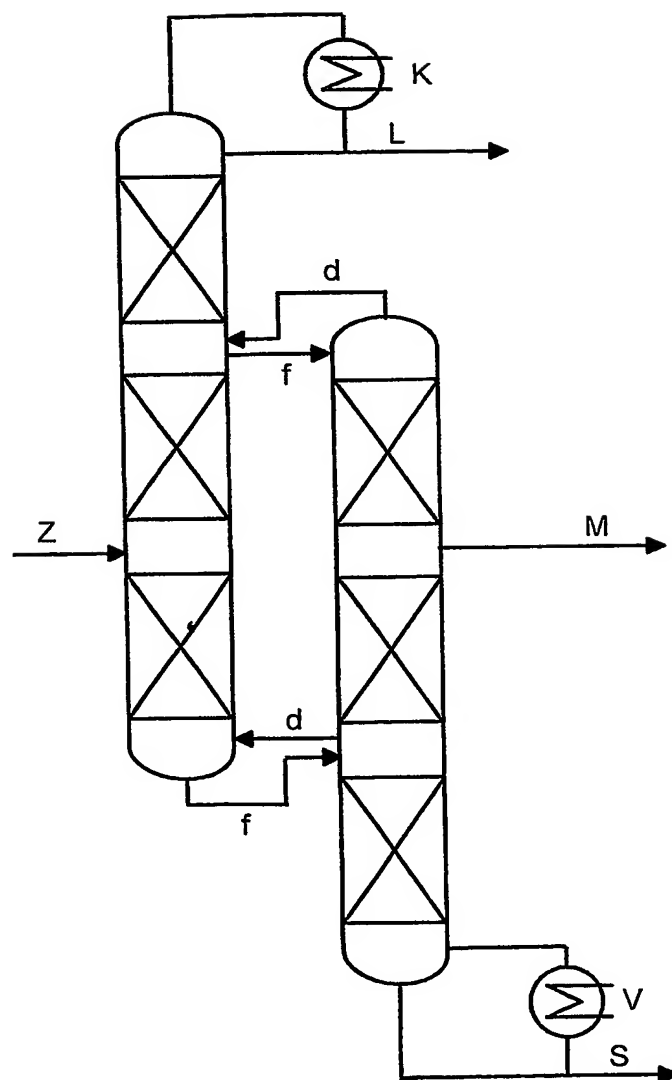


FIG.5



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/03/07986

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07D301/12 B01D3/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02 02544 A (BASF AG ;BASSLER PETER (DE); WENZEL ANNE (DE); REHFINGER ALWIN (DE) 10 January 2002 (2002-01-10) claims 1,4	1-10
A	WO 00 07965 A (BASF AG ;BASSLER PETER (DE); RESCH PETER (DE); WALCH ANDREAS (DE);) 17 February 2000 (2000-02-17) cited in the application claim 1	1-10
A	EP 1 127 601 A (BASF AG) 29 August 2001 (2001-08-29) claims 1,9	1-10
A	WO 02 45811 A (BECKER HANS ;LINDE AG (DE)) 13 June 2002 (2002-06-13) claim 1	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box 'C'.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 October 2003

Date of mailing of the international search report

03/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wörth, C



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT 03/07986

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0202544	A	10-01-2002	DE	10032884 A1	24-01-2002
			AU	8962401 A	14-01-2002
			BR	0112218 A	06-05-2003
			CA	2414756 A1	06-01-2003
			CN	1444575 T	24-09-2003
			WO	0202544 A1	10-01-2002
			EP	1296968 A1	02-04-2003
			US	2003144535 A1	31-07-2003
WO 0007965	A	17-02-2000	DE	19835907 A1	17-02-2000
			AU	5619999 A	28-02-2000
			CA	2339710 A1	17-02-2000
			CN	1322186 T	14-11-2001
			WO	0007965 A1	17-02-2000
			EP	1102733 A1	30-05-2001
			JP	2002522402 T	23-07-2002
			US	6479680 B1	12-11-2002
EP 1127601	A	29-08-2001	DE	10008634 A1	30-08-2001
			EP	1127601 A2	29-08-2001
WO 0245811	A	13-06-2002	DE	10102168 A1	20-06-2002
			AU	2362502 A	18-06-2002
			WO	0245811 A1	13-06-2002
			EP	1339469 A1	03-09-2003
			NO	20032575 A	07-08-2003

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07D301/12 B01D3/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07D B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 02 02544 A (BASF AG ;BASSLER PETER (DE); WENZEL ANNE (DE); REHFINGER ALWIN (DE) 10. Januar 2002 (2002-01-10) Ansprüche 1,4	1-10
A	WO 00 07965 A (BASF AG ;BASSLER PETER (DE); RESCH PETER (DE); WALCH ANDREAS (DE);) 17. Februar 2000 (2000-02-17) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1-10
A	EP 1 127 601 A (BASF AG) 29. August 2001 (2001-08-29) Ansprüche 1,9	1-10
A	WO 02 45811 A (BECKER HANS ;LINDE AG (DE)) 13. Juni 2002 (2002-06-13) Anspruch 1	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Oktober 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/11/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wörth, C

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International des Aktenzeichen.

PCT 03/07986

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0202544 A	10-01-2002	DE 10032884 A1	24-01-2002
		AU 8962401 A	14-01-2002
		BR 0112218 A	06-05-2003
		CA 2414756 A1	06-01-2003
		CN 1444575 T	24-09-2003
		WO 0202544 A1	10-01-2002
		EP 1296968 A1	02-04-2003
		US 2003144535 A1	31-07-2003
WO 0007965 A	17-02-2000	DE 19835907 A1	17-02-2000
		AU 5619999 A	28-02-2000
		CA 2339710 A1	17-02-2000
		CN 1322186 T	14-11-2001
		WO 0007965 A1	17-02-2000
		EP 1102733 A1	30-05-2001
		JP 2002522402 T	23-07-2002
		US 6479680 B1	12-11-2002
		ZA 200101003 A	06-02-2002
EP 1127601 A	29-08-2001	DE 10008634 A1	30-08-2001
		EP 1127601 A2	29-08-2001
WO 0245811 A	13-06-2002	DE 10102168 A1	20-06-2002
		AU 2362502 A	18-06-2002
		WO 0245811 A1	13-06-2002
		EP 1339469 A1	03-09-2003
		NO 20032575 A	07-08-2003